

BEST AVAILABLE COPY**Continuous production of aqueous solutions of melamine-formaldehyde precondensates.****Publication number:** DE3828793**Publication date:** 1990-03-01**Inventor:** BERBNER HEINZ (DE); EBEL KLAUS DR (DE); KUCZATY MICHAEL (DE); SEID BERNHARD (DE); WOERNER FRANK PETER DR (DE); ZETTLER HANS DIETER (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- International:** **C08G12/32; C08G12/00;** (IPC1-7): C08G12/32**- European:** C08G12/32**Application number:** DE19883828793 19880825**Priority number(s):** DE19883828793 19880825**Also published as:**

EP0355760 (A2)

US4996289 (A1)

JP2113014 (A)

EP0355760 (A3)

EP0355760 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE3828793

Abstract of corresponding document: **EP0355760**

The present invention relates to a process for the continuous preparation of melamine-formaldehyde precondensate solutions, characterised in that melamine, formaldehyde and optionally modifiers and/or additives are metered into a continuous mixture, the homogeneous mixture is passed into a single- or twin-screw extruder, condensed at elevated temperature, cooled and discharged.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3828793 A1

⑤1 Int. Cl. 5:

C 08 G 12/32

// B32B 21/00, 27/42,
B27N 3/00②1 Aktenzeichen: P 38 28 793.5
②2 Anmeldetag: 25. 8. 88
④3 Offenlegungstag: 1. 3. 90

Behördeneigentum

DE 3828793 A1

⑦1 Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:

Bebner, Heinz, 6942 Mörlenbach, DE; Ebel, Klaus,
Dr., 6704 Mutterstadt, DE; Kuczaty, Michael, 6900
Heidelberg, DE; Seid, Bernhard, 6710 Frankenthal,
DE; Wörner, Frank Peter, Dr., 6706 Wachenheim, DE;
Zettler, Hans Dieter, 6718 Grünstadt, DE

⑤4 Kontinuierliche Herstellung von wäßrigen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Melamin, Formaldehyd und gegebenenfalls Modifizierungsmittel und/oder Zusatzstoffe in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer dosiert, die homogene Mischung in einen ein- oder zweiwelligen Extruder leitet, bei erhöhter Temperatur kondensiert, abkühlt und austrägt.

DE 3828793 A1

Beschreibung

Wäßrige Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen werden in großen Mengen hergestellt und finden vielseitige Anwendung, vor allem in der Spanplattenherstellung. Ein gebräuchliches Verfahren zur Herstellung solcher Lösungen besteht darin, daß man in einem beheizbaren Rührautoklaven die Komponenten zugibt und dann bei erhöhter Temperatur über einen längeren Zeitraum kondensiert. Dieses Verfahren der chargenweisen Herstellung der Produkte hat naturgemäß einige gravierende Nachteile. So ist die Temperaturverteilung in einem Autoklaven nicht optimal, was schließlich zu unterschiedlichen Kondensationsgraden führt. Besonders schwierig ist die Herstellung von hochviskosen Lösungen wie sie bei der Herstellung von Schäumen und Fasern benötigt werden. Bei Viskositäten > 50 Pas ist dieses Verfahren praktisch nicht mehr anwendbar, da aufgrund der starken Klebrigkeit die Wandhaftung so groß wird, daß ein Entleeren des Autoklaven unmöglich wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen zu entwickeln, das auch die Herstellung von hoch viskosen Produkten ermöglicht.

Diese Aufgabe konnte durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen gelöst werden, indem man Melamin, Formaldehyd und gegebenenfalls Modifizierungsmittel und/oder Zusatzstoffe in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer dosiert, die homogene Mischung in einen ein- oder zweiwelligen Extruder leitet, bei erhöhter Temperatur kondensiert, abkühlt und austrägt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geht man im allgemeinen von einem Molverhältnis Melamin : Formaldehyd von 1 : 2 bis 1 : 4 aus, vorzugsweise liegt das Verhältnis zwischen 1 : 2,5 und 1 : 3,5. Dabei wird das Melamin in fester Form und der Formaldehyd in wäßriger Lösung als beispielsweise 40 oder 50 gew.-%ige wäßrige Lösung oder als oligomerer oder polymerer Formaldehyd in fester Form als Paraformaldehyd, Trioxan oder Tetroxan eingesetzt. Im letzten Fall wird Wasser als Lösungsmittel zugesetzt.

Außer den genannten Ausgangskomponenten Melamin und Formaldehyd können noch weitere Modifizierungs- und Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Modifizierungsmittel kommen beispielsweise Monoalkohole und Dirole mit bis zu 6 C-Atomen in Betracht, die zur Etherbildung des methylierten Melamins führen. Geeignete Monoalkohole sind Methanol und Ethanol. Geeignete Dirole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol und Propylenglykol.

Weiterhin können Alkalisulfit bzw. Hydrogensulfit wie beispielsweise Natriumdisulfit, Natriumsulfit und Natriumhydrogensulfit mitverwendet werden.

Andere Modifizierungsmittel sind Amine sowie Aminoalkohole wie Ethanolamin und Diethanolamin.

Zur Erzeugung bestimmter Eigenschaften der Kondensatlösungen können weiterhin Dicyandiamid und/oder Hydroxyalkylmelamine als Modifizierungsmittel mitverwendet werden. Besonders geeignete Hydroxyalkylmelamine sind die folgenden Verbindungen:

Mono-(2-hydroxyethyl)melamin,
N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)melamin,
N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)melamin,
Mono-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin,

N,N'-Bis-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin,
N,N',N''-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin.

Sie können entweder als reine Einzelverbindungen oder als Mischungen untereinander jeweils in Substanz, als wäßrige Lösungen oder als Vorkondensate mit Formaldehyd zur Harzmodifizierung eingesetzt werden. Die mit diesen Verbindungen modifizierten Harze ergeben Schäume bzw. Fasern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften wie z. B. verbesserter Elastizität und/oder Reißfestigkeit.

Als Zusatzstoffe kommen Katalysatoren, Füllstoffe, Emulgatoren oder Treibmittel in Betracht.

Beispiele für Katalysatoren sind Ameisensäure und Schwefelsäure. Als Füllstoffe kommen beispielsweise faser- oder pulverförmige anorganische Verstärkungsmittel oder Füllstoffe, wie Glasfasern, Metallpulver, Metallsalze oder Silikate, z. B. Kaolin, Talkum, Schwespat, Quarz oder Kreide, ferner Pigmente und Farbstoffe und Flammenschutzmittel in Betracht. Als Emulgatoren kommen die üblichen nichtionogenen, anionenaktiven oder kationaktiven organischen Verbindungen mit langkettigen Alkylresten in Frage. Wird das Vorkondensat beispielsweise zu Schäumen weiterverarbeitet, so können als Treibmittel beispielsweise Pentan mitverwendet werden.

Die Ausgangskomponenten werden einem kontinuierlich arbeitenden Mischer zudosiert, wobei sie homogenisiert werden. Der pH-Wert der Mischung wird mittels wäßriger Alkalilauge auf Werte von 7 bis 14, bevorzugt 8 bis 10, eingestellt. Die homogene Mischung wird in einen ein- oder zweiwelligen Extruder geleitet, wo sie bei Temperaturen von 70 bis 150°C kondensiert werden.

Bei einer anderen Verfahrensvariante werden die Ausgangsverbindungen dem Extruder unmittelbar zudosiert und darin kondensiert.

Die Drehzahlen des Extruders liegen bei 1 bis 100 Umdrehungen pro Minute, wobei Schergeschwindigkeiten im Bereich $0,5 \text{ s}^{-1}$ bis 3000 s^{-1} auftreten. An die Förder-, Knet- und Scherelemente der Extruderwellen werden keine besonderen Anforderungen gestellt, da die Viskositäten der Lösungen relativ niedrig sind. Die Verweilzeiten der Reaktionsgemische liegen zwischen 5 und 90, bevorzugt zwischen 15 und 35 Minuten.

Ein bevorzugtes Verfahren ist in der Figur dargestellt und wird im folgenden erläutert.

Kernstück des Verfahrens ist ein selbstreinigender Zweiwellenextruder (1) mit Antriebsmotor (2). Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, wenn der Extruder in einzelnen Zonen beheizt bzw. gekühlt werden kann, was mittels der Thermoelemente (TTC) gesteuert wird. Der Extruder wird mit Drehzahlen von 1 bis 100 Umdrehungen/min und Gehäusetemperaturen von 20 bis 150°C betrieben. Dabei hat sich ein Temperaturgradient in Förderrichtung von 20 über 70 bis 150 auf 25°C bewährt.

Die Verweilzeiten der Reaktionsmischung liegen zwischen 5 und 90, bevorzugt 15 bis 35 Minuten.

Die festen Ausgangskomponenten wie Melamin oder Paraformaldehyd werden über ein oder mehrere Differenzialdosiersysteme (3) mit Förderschnecke (4) und Wägeeinrichtung (5) entweder direkt über die Leitung (6a) dem Extruder zugeführt, oder, um Extruderlänge zu sparen, über die Leitung (6b) in das speziell kontinuierlich arbeitende Mischgerät (7) dosiert. Die flüssigen Ausgangskomponenten wie wäßriger Formaldehyd mit gegebenenfalls löslichen Zusatzstoffen werden aus dem gerührten Vorratsbehälter (8) über die Leitung (9) und

die Dosierpumpe (10) entweder über die Leitung (9a) dem Extruder (1) direkt oder über die Leitung (9b) dem Mischgerät (7) zugeführt, wo sie mit den festen Ausgangskomponenten gemischt werden und das resultierende Gemisch über die Leitung (11) in den Extruder (1) geleitet werden.

Um Agglomerate zu vermeiden, ist es zweckmäßig, wenn der Mischer (7) außer mit Förderelementen auch mit Scherelementen ausgerüstet ist. Zur Einstellung des pH-Wertes von 8 bis 10, wird eine 50 gew.-%ige wäßrige Na- oder K-Lauge kontinuierlich mittels Pumpe (12) zugegeben. Die pH-Wert-Meßstelle befindet sich in der Leitung (11).

Für die Beurteilung der Vorkondensate werden als Kenngröße die Viskosität, der Trübungspunkt und die Topfzeit herangezogen. Die Messung der Viskosität erfolgt mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter bei normalerweise 20°C. Die Vorkondensatlösungen haben Feststoffgehalte von 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%, wobei eine 76 gew.-%ige Lösung Viskositäten von 100 bis 600, bevorzugt 250 bis 450 Pas aufweist.

Bei der Messung des Trübungspunktes wird die Wasserlöslichkeit des Harzes überprüft. Es wird 1 Volumenanteil Wasser und 2 Volumenanteile Vorkondensat gemischt. Beim Erhitzen löst sich das Vorkondensat im Wasser bei einer bestimmten Temperatur, die Lösung wird klar. Als Trübungspunkt bezeichnet man die Temperatur, bei der die Lösung beim Abkühlen wieder trüb wird. Der Trübungspunkt ist ein Maß für den Kondensationsgrad. Je höher ein Vorkondensat kondensiert ist, desto höher ist auch der Trübungspunkt. Die Trübungspunkte der Vorkondensatlösungen treten bei 40 bis 90°C, bevorzugt 50 bis 75°C, auf.

Als Tropfzeit wird diejenige Zeit bezeichnet, nach der ein Harz nach Einrühren von 2 Gew.-% Katalysator z. B. Ameisensäure, noch verarbeitbar ist. Die Vorkondensat-Lösungen weisen Topfzeiten von 0,3 bis 2 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Stunden auf.

Die Vorkondensat-Lösungen können zur Herstellung von Leimharzen, Schäumen oder Fasern verwendet werden.

Beispiel 1

In einen mit Rührwerk versehenen Vorratsbehälter (8) wurden 85,7 Gew.-% 40 gew.-%ige Formaldehydlösung, 6,2 Gew.-% Natriumdisulfit, 7,7 Gew.-% Paraformaldehyd und 0,4 Gew.-% Diethylethanolamin zugesetzt. Nach kurzer Rührzeit war die Lösung verarbeitungsfähig.

Über eine Dosierpumpe (10) wurden 36,8 Gew.-% der Lösung in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer (7) dosiert. Mittels zweier Dosierwaagen (5) wurden 17,4 Gew.-% Paraformaldehyd und 45,8 Gew.-% Melamin dem Mischer zugegeben. Gleichzeitig wurde über eine Dosierpumpe (12) soviel Kalilauge zugesetzt, daß sich ein pH-Wert von 8,5 am Auslauf des Mixers einstellt. Die homogene Vormischung wurde in den zweiwelligen Extruder (1) geleitet. Der Extruder ist in Zonen unterteilt, die mit separaten Heizungen versehen sind. Die Eingangstemperatur betrug 107°C, die Temperatur in der Mitte des Extruders betrug 110°C und 112°C, am Ende wurde die Lösung auf 25°C gekühlt. Die Verweilzeit betrug ca. 15 Minuten. Man erhielt am Extruderausgang eine klare, homogene und stippenfreie Lösung mit folgenden Eigenschaften

Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 2,75

Feststoffgehalt	81 Gew.-%
Trübungspunkt	55°C
Viskosität (20°C)	275 Pas
Dichte	1,38 g/l
pH-Wert	9,6

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1. In den Vorratsbehälter wurden 92,1 Gew.-% 50 gew.-%iger Formaldehyd, 4,4 Gew.-% Dicyandiamid sowie 3,5 Gew.-% Natriumdisulfit gegeben. In den kontinuierlich arbeitenden Mischer wurden 58,7 Gew.-% dieser Vormischung sowie 41,3 Gew.-% Melaminpulver dosiert. Der Extruder wurde wie in Beispiel 1 betrieben. Man erhielt eine klare, homogene und stippenfreie Lösung mit folgenden Daten

Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 2,75

Feststoffgehalt	64 Gew.-%
Trübungspunkt	48°C
Viskosität (20°C)	6 Pas
pH-Wert	9,7

Dieses Verfahren erlaubt auch die Verarbeitung von Modifizierungsmitteln in weiten Grenzen. So hat sich gezeigt, daß durch Zugabe von Hydroxyethylmelamin die Zähigkeit auf 450 Pas ansteigt. Die Kondensation und Verarbeitbarkeit machen jedoch in der Zweiwellen-Maschine keine Probleme. Wird das Vorkondensat beispielsweise zu Schäumen weiterverarbeitet, so können in dem Extruder auch Emulgatoren und Treibmittel mit eingemischt werden. Erfolgt die Weiterverarbeitung des Vorkondensates zu Fasern mit üblichen Verfahren, so kann kurz vor dem Austritt, im letzten Extrudergehäuse, der Katalysator z. B. Ameisensäure bzw. Schwefelsäure, zugegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat-Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Melamin, Formaldehyd und gegebenenfalls Modifizierungsmittel und/oder Zusatzstoffe in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer dosiert, die homogene Mischung in einen ein- oder zweiwelligen Extruder leitet, bei erhöhter Temperatur kondensiert, abkühlt und austrägt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die einzelnen Komponenten direkt in den ein- oder zweiwelligen Extruder dosiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die einzelnen Komponenten oder das Komponentengemisch in einen zweiwelligen selbstreinigenden Extruder leitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd von 1 : 2 bis 1 : 4 arbeitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch im Extruder bei Temperaturen von 70 bis 150°C kondensiert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation bei einem pH-Wert von 7 bis 14 durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch im Extruder bei Verweilzeiten von 5 bis 90 Minuten kondensiert. 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch im Extruder unter Schereinwirkung von $0,5 \text{ s}^{-1}$ bis 3000 s^{-1} kondensiert. 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Modifizierungsmittel Mono-(2-hydroxyethyl)melamin oder N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)melamin oder N,N',N''-Tris-(2-hydroxyethyl)melamin oder ein Gemisch aus zwei oder drei dieser Verbindungen in reiner Form oder in Form eines Vorkondensats mit Formaldehyd und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Modifizierungsmitteln einsetzt. 15 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Modifizierungsmittel Mono-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin oder N,N'-Bis-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin oder N,N',N''-Tris-(5-hydroxy-3-oxapentyl)melamin oder ein Gemisch aus zwei oder drei dieser Verbindungen in reiner Form oder in Form eines Vorkondensats mit Formaldehyd und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Modifizierungsmitteln einsetzt. 25 30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

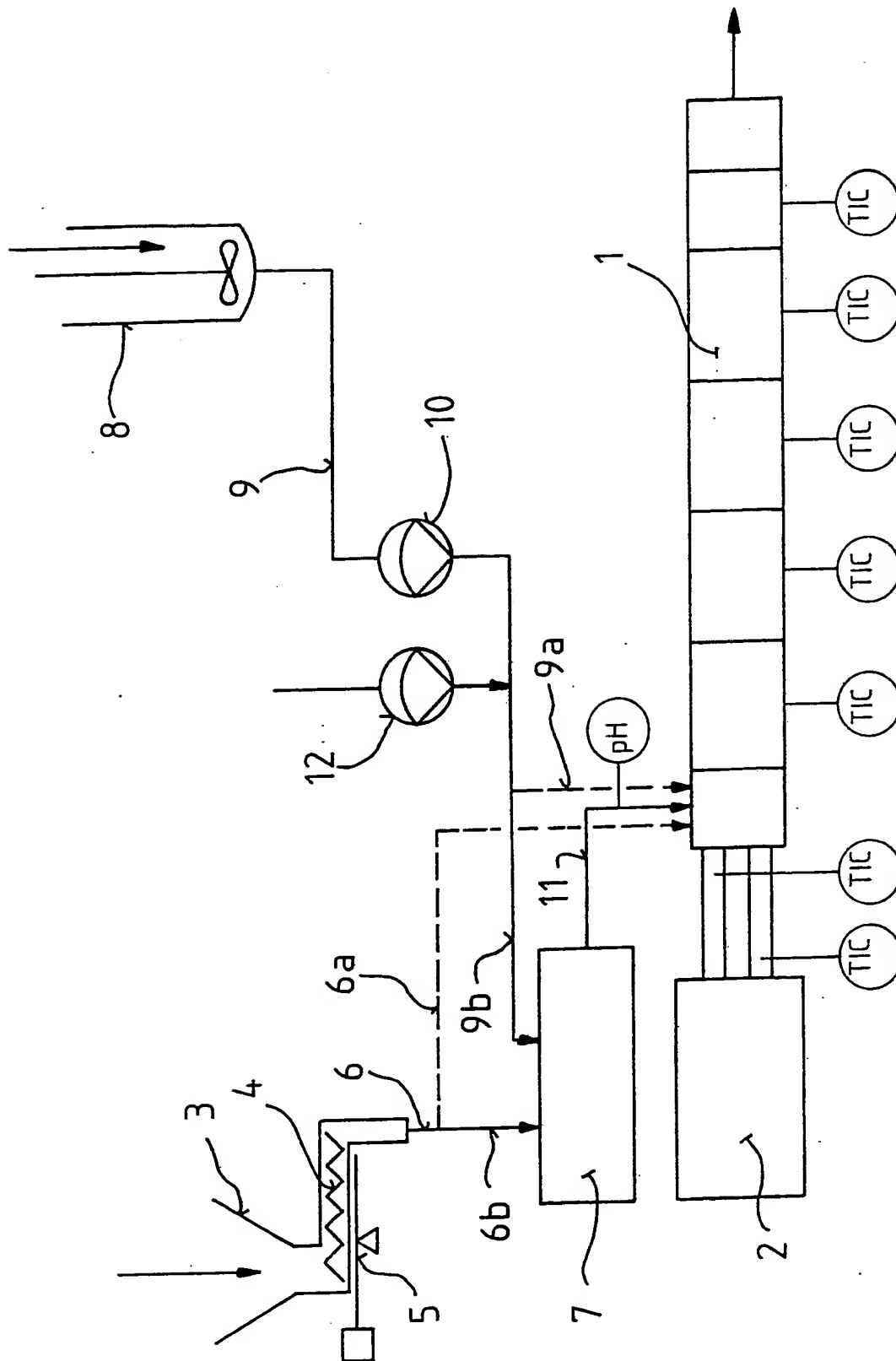
50

55

60

65

- Leerseite -



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.